

H5B priority  
100100  
5-21-02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of )  
SHIMAMOTO et al. )  
Application Number: To Be Assigned )  
Filed: Concurrently Herewith )  
For: FABRICATING METHOD OF SEMICONDUCTOR )  
INTEGRATED CIRCUITS )

US PTO  
10/020314  
12/18/01  


Honorable Assistant Commissioner  
for Patents  
Washington, D.C. 20231

**REQUEST FOR PRIORITY  
UNDER 35 U.S.C. § 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Sir:

In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of January 31, 2001, the filing date of Japanese patent application 2001-024389.

The certified copy of Japanese patent application 2001-024389 is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,

  
Stanley P. Fisher  
Registration Number 24,344

**REED SMITH HAZEL & THOMAS LLP**  
3110 Fairview Park Drive  
Suite 1400  
Falls Church, Virginia 22042  
(703) 641-4200

December 18, 2001

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

3100-2320 US  
TS  
JC675 U.S. PAT. OFFICE  
10/020214  
12/18/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2001年 1月31日

出願番号  
Application Number: 特願2001-024389

出願人  
Applicant(s): 株式会社日立製作所

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092529

【書類名】 特許願

【整理番号】 H00023291

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 鳴本 泰洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 平谷 正彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 松井 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市新町六丁目16番地の3 株式会社日立製作所 デバイス開発センタ内

【氏名】 山本 智志

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 生田目 俊秀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市新町六丁目16番地の3 株式会社日立製作所 デバイス開発センタ内

【氏名】 安藤 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立  
製作所 半導体グループ内

【氏名】 佐久間 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立  
製作所 半導体グループ内

【氏名】 飯島 晋平

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100080001

【弁理士】

【氏名又は名称】 筒井 大和

【電話番号】 03-3366-0787

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006909

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体集積回路装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャバシタのルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板の温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を前記第2の工程でのみ行うことを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項2】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャバシタの上部ルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1、第2および第3の工程の全てで行うことを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項3】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャバシタのルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度

まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板の温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1および第2の工程でのみ行うことと特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項4】 前記成膜室の圧力を、前記第1、第2および第3の工程の全てで一定に維持することと特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項5】 前記第2の工程において、前記成膜室の酸素分圧が0.1Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にすることと特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項6】 前記第2の工程において、前記成膜室の酸素分圧が0.5Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にすることと特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項7】 前記原料として有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いる前記第2の工程において、前記成膜室の酸素分圧が0.1Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にすることと、

前記成膜室の酸素分圧が0.1Torr以上になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を増大させる工程とを連続して行うことにより、成膜時間を短縮することと特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項8】 前記原料として有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いる前記第2の工程において、前記成膜室の酸素分圧が0.5Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半

導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にする工程と、

前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以上になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を増大させる工程とを連続して行うことにより、成膜時間を短縮することを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項9】 前記第2の工程において、気化した溶媒ガス供給量によって、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を制御することを特徴とする請求項1、2、3、6または8記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項10】 前記第1の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給することにより、前記第2の工程において、前記原料の供給開始から成膜が開始されるまでの時間を短縮することを特徴とする請求項2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項11】 前記有機ルテニウム化合物は、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム[ $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ]、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム[ $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ]、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム[ $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ]、トリ(ジビラヨイルメタナト)ルテニウム[ $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ ]、 $\text{Ru}(\text{OD})_3$ の中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項12】 前記有機ルテニウム化合物を溶解する溶媒は、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンの中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1、2、3、6、8または9記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項13】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャバシタの下部ルテニウム電極を

形成した直後に、不活性雰囲気中または還元雰囲気中で前記下部ルテニウム電極の形成温度以上の温度で熱処理を行うことにより、容量絶縁膜形成時または容量絶縁膜形成後の熱処理工程で、前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項14】 前記不活性雰囲気中または還元雰囲気中における熱処理温度は、前記容量絶縁膜の結晶化熱処理温度以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項15】 前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制する温度は、800°C以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項16】 前記下部ルテニウム電極の結晶粒の平均粒径は、30nm以上、60nm以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項17】 前記半導体基板上に高誘電体キャバシタの下部ルテニウム電極を形成した直後に、不活性雰囲気中または還元雰囲気中で前記下部ルテニウム電極の形成温度以上の温度で熱処理を行うことにより、容量絶縁膜の形成時または前記容量絶縁膜形成後の熱処理工程で、前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制することを特徴とする請求項1または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項18】 前記高誘電体キャバシタの下部ルテニウム電極を形成した後、有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、前記半導体基板上に前記高誘電体キャバシタの上部ルテニウム電極を形成する際に、

(a) 前記半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1、第2および第3の工程の全てで行うことを特徴とする請求項17記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項19】 前記酸化性ガスは、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1～18のいずれか一項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項20】 前記不活性ガスは、N<sub>2</sub>、He、Ar、Ne、Xeの中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項5～19のいずれか一項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路装置の製造技術に関し、特に、有機ルテニウム(Ru)化合物を原料とする化学的気相成長(Chemical Vapor Deposition; CVD)法によって、高誘電体キヤバシタのルテニウム電極を形成する工程を有する半導体集積回路装置の製造に適用して有効な技術に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

DRAM(Dynamic Random Access Memory)は、選択トランジスタとこれに接続された情報蓄積容量(以下、キヤバシタという)とからなるメモリセルを、半導体基板上にマトリクス状に配置して構成する。大容量のDRAMを構成するためには、このメモリセルキヤバシタの静電容量の高密度化が必要である。そのための技術として、例えば、特開平6-244364号公報によれば、キヤバシタの誘電体膜に高誘電率をもつ五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を用いる方法が開示されている。

##### 【0003】

上記公報では、下部電極に多結晶シリコンを適用し、電極酸化の防止のために、アンモニアを用いた熱窒化法により表面にシリコン窒化膜を形成するプロセスが用いられている。しかし、このシリコン窒化膜はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に比べて低誘電率であるため、全体のキヤバシタ静電容量は低下してしまう。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの

酸化物誘電体は、その電気的特性向上のために、少なくとも300°Cから700°Cの高温かつ酸化性雰囲気の膜形成や後熱処理が必要である。その際、シリコン窒化膜は酸化され、比誘電率がより低いシリコン酸窒化膜(SiON)になるために、キャパシタ静電容量がさらに減少することは避けられない。

## 【0004】

そこで、下部電極材料として、高温かつ酸化性の雰囲気に対して比較的安定な白金(Pt)や、酸化物が形成されても導電性を保つルテニウム(Ru)やイリジウム(Ir)を用いるMIM(Metal Insulator Metal)構造が検討されている。このMIM構造は、電極と誘電体膜との界面に低誘電率層が形成されないため、キャパシタ静電容量の高密度化が可能である。また、これらの金属の中でも、微細加工性に優れるRuは、酸化物誘電体の下部電極として最も好ましい材料である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

256MビットDRAMや1GビットDRAMのような大容量半導体集積回路装置に対して、本発明者らは前述したRu電極と高誘電体で構成されるキャパシタの適用を検討している。このような大容量DRAMの場合は、キャパシタ静電容量を確保するために電極を立体化する必要がある。本発明者らは化学的気相成長(Chemical Vapor Deposition; CVD)法によるRu電極の形成技術を検討した。以下では、本発明者らが検討したキャパシタの形成技術を説明し、さらにその問題点や課題を指摘する。

## 【0006】

微細加工が容易なシリコン酸化膜中にその表面から深孔を加工し、その後、下部ルテニウム電極を堆積して立体構造を形成する方法について、図16(a)～(e)を用いて説明する。図は、全て断面を表す。また、キャパシタ形成領域のみを示し、他の領域の図示は省略する。

## 【0007】

まず、多結晶シリコン(Poly-Si)からなるプラグ1と、例えば窒化チタン(TiN)からなるバリア層19とが埋め込まれたスルーホール7を有する

シリコン酸化膜からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、例えばシリコン酸化膜からなる膜厚1000nmのキャバシタ部層間絶縁膜3を堆積する(図16(a))。

#### 【0008】

上記積層プラグ(プラグ1およびバリア層19)は、図示しない選択トランジスタの拡散層とキャバシタの下部電極とを電気的に接続するために形成される。プラグ1の上部のバリア層19は、下部Ru電極とPoly-Siプラグ1とのシリサイド化反応防止のために必要である。

#### 【0009】

次に、周知のフォトリソグラフィ法とドライエッチング法とを用いて、キャバシタ部層間絶縁膜3を開口部が円筒形、楕円筒形あるいは矩形となるようにプラグ部層間絶縁膜2の表面まで加工し、深孔8を形成する(図16(b))。

#### 【0010】

次に、上記深孔8内に膜厚が30nmのRu膜4aを堆積する。このRu膜4aは、例えばRu( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>を原料とするCVD法によって堆積する(図16(c))。

#### 【0011】

次に、隣り合うキャバシタ間を電気的に分離するために、キャバシタ部層間絶縁膜3の上面に堆積したRu膜4aをスパッタエッチングによって除去することにより、深孔8内に立体構造を持つ下部Ru電極4が形成される(図16(d))。

#### 【0012】

次に、例えば酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)からなる膜厚10nmの高誘電体膜5をCVD法によって堆積する。続いて、400℃～700℃の結晶化熱処理を行った後、例えばRuからなる上部電極6をCVD法により堆積することにより、キャバシタが完成する(図16(e))。

#### 【0013】

以上のように形成されたキャバシタについて、下部Ru電極4と選択トランジスタとを接続する積層プラグの抵抗を測定した結果、導通不良が見つかった。ま

た、キャパシタの上部電極6に+1Vの電圧を印加してキャパシタのリーク電流を測定した結果、 $3 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、耐圧不良が起きていることがわかった。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、キャパシタの断面を詳細に調べた結果、下部Ru電極4とバリア層9との界面に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と思われるTiNの酸化層が形成され、一部で剥離も生じていることが判った。比較のため、下部Ru電極4を形成した後(図16(d)後)、高誘電体膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜)5を形成することなく不活性ガス雰囲気中で500°C、1分間の熱処理を施したが、この場合でも同様の導通不良が生じた。また、TEM分析の結果、Ru膜自体が収縮することによる剥離も見つかった。X線回折法で調べた結果、Ru結晶に相当するピーク以外に、TiO<sub>2</sub>に相当するピークとRuO<sub>2</sub>に相当する僅かなピークとが認められた。このことから、CVD法で形成された下部Ru電極4中にわずかに含有する酸素がバリア層9を酸化した原因であると考えられる。また、Ru膜の熱収縮は、酸素がバリア層9に拡散したことが原因であると考えられる。

#### 【0014】

一方、同じくTEM観察結果から、高誘電体膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜)5の結晶化熱処理後に下部Ru電極4の結晶粒の大きさと表面モフォロジーが大きく変化することがわかった。下部Ru電極4の形成直後は、約10nmの大きさの結晶粒で凹凸の大きい表面状態であったが、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜をCVD法によって形成し、650°Cの温度で結晶化熱処理を施した後に観察すると、結晶粒の大きさが変化していることが判った。このことから、キャパシタの耐圧不良の原因是、結晶化熱処理時に下部Ru電極4が変形するためと予想できる。

#### 【0015】

本発明の目的は、酸素含有量が低く、熱安定性の高いRu電極をCVD法によって形成する技術を提供することにある。

#### 【0016】

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

#### 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

## 【0018】

本発明者らは、まず、Ru膜中の酸素含有量を減らすCVD法の検討を行った。CVD原料である有機ルテニウム化合物として、室温で液体のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム[Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]、Ru(OD)<sub>3</sub>と室温で固体のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム[Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム[Ru(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]、トリ（ジビバロイルメタナト）ルテニウム[Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]について検討した。これらの原料は、その分解と成膜に酸化性(O<sub>2</sub>)ガスを必要とする特徴があるため、少なくとも200℃以上の酸素雰囲気に曝される。

## 【0019】

また、本発明者らは、CVD成膜装置において、有機ルテニウム原料ガス、酸化性ガス、不活性ガスの導入シーケンスについて詳細に検討した。CVD装置の構成を図7に示す。気化した有機ルテニウム化合物をN<sub>2</sub>キャリアガスで搬送し、混合器においてO<sub>2</sub>ガスと混合し、ディストリビューター（シャワーヘッド）を通じてウェハ上に導入した。また、N<sub>2</sub>バランスガスをウェハの下部から導入し、チャンバ内の圧力分布に偏りがないように調整した。固体原料の場合、50℃～100℃の恒温室に保持し、N<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとして導入することによって、気化した有機ルテニウム化合物を成膜室に搬送した。恒温室の温度とキャリアガス量とによって、有機ルテニウム化合物の供給量を成膜に必要な1×10<sup>-5</sup>mol/min以上に制御できる。液体原料については、150℃程度に制御した気化器で気化し、N<sub>2</sub>キャリアガスによって必要量を供給した。基板の温度を下部ヒータによって制御した。なお、ガス導入管、成膜室は、原料の凝結を防ぐために、150℃以上かつ原料の分解温度以下に保持している。

## 【0020】

本発明者らは、基板を成膜室内に搬送後に成膜温度に上昇するまでのガス導入法、原料供給を開始してRu膜を成膜する時のガス導入法、原料の供給を停止し

て基板温度を下げ、チャンバ外に搬出するまでのガス導入法のそれぞれの組み合わせと、形成されたRu膜中の酸素含有量との関係を調べた。酸素含有量は、Ru膜の昇温脱ガス分析(TDS)によって、一酸化炭素(CO)、酸素(O<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)の検出量から評価した。CVD原料としてRu(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を用いて検討したレシピとRu膜中の含有酸素量との関係を図5のレシピ1からレシピ8にまとめた。成膜温度は250°Cである。ここで、ウエハ温度の昇温時間は4分、降温時間は2分とした。また、原料供給時間は、Ru膜厚が30nmになるように調整した。また、成膜室(チャンバ)内の圧力分布に偏りが生じないよう、原料を供給しないときにもディストリビューター(シャワーヘッド)からN<sub>2</sub>キャリアガスを導入した。また、排気量調整バルブによってチャンバ内の圧力を5Torrに制御した。なお、気化原料ガスの供給量は、全供給気体に比べて無視できる量である。

## 【0021】

検討の結果、O<sub>2</sub>ガスの導入を原料導入時に限った場合(レシピ4)において、Ru膜中の酸素量を検出限界(10<sup>14</sup>atom/cm<sup>2</sup>)以下に減少できることを見出した(図5)。原料供給前に酸化性ガスを導入した場合(レシピ2)に酸素含有量が増大する原因是、成膜初期表面の酸素吸着量が多すぎるため、Ru膜中に酸素が混入するためと考えられる。原料供給停止後の酸化性ガス導入(レシピ3)は、Ru膜を250°Cで酸素雰囲気に曝すことになるため、Ru膜表面を酸化すると考えられる。

## 【0022】

一方、成膜時の酸素供給量を変化させたレシピ4、5を比較すると、酸素供給量が少ない成膜条件ほどRu膜中の含有酸素量も減少することが判った。図6に成膜速度と成膜温度の逆数の関係(アレニウスプロット)を示した。酸素供給量が500sccm(レシピ5)の場合、300°C以下で0.4eVの活性化エネルギーをもつ表面反応過程が進行する。一方、酸素供給量を20sccmに減じた場合(レシピ4)、1.4eVの活性化エネルギーをもつ反応過程に変化する。『M.Hiratani et.al., Proceeding in VLSI Tech.2000 p102』で報告されている通り、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>などの有機ルテニウム化合物の分解反応過程は

、表面吸着酸素量に律速されている。酸素供給量が多い(500 sccm)場合には、成長表面に酸素が飽和吸着し、酸化性の分解が支配的である。この場合、分解に使われない酸素がRu膜中に残存し、また、成長中にRu膜を酸化すると考えられる。一方、酸素供給量が20 sccmの場合、成長表面への酸素吸着量は原料分解に必要な量にとどまるため、Ru膜中への混入が少ないと考えられる。成膜室内の酸素分圧が小さいほど、Ru膜の被覆率が増大するため、深孔内へのRu形成にとって有利である。詳細な検討の結果、成膜室内の酸素分圧が0.1 Torr以下になるように酸素供給量とN<sub>2</sub>供給量を調整することで所望のRu膜を形成できた。

#### 【0023】

上記の検討結果は、CVD法によってRu膜を形成する前に、予め、スパッタリング法などでシード層を形成しても同じである。例えばスパッタリング法によって図13 (b) の構造上に20 nmの膜厚のRu膜を形成すると、深孔内表面に1 nm~2 nmのRuシード層を形成できる。Ruシード層の形成は、その後のCVD成膜における成長核を予め形成できるため、インキュベーション時間を減少させることができる。Ruシード層を形成した場合について、酸素導入法と酸素含有量との関係を調べた結果を図5のレシピ6、7、8に示した。原料供給前にO<sub>2</sub>ガスを導入した場合(レシピ6)、Ruシード層がない場合(レシピ2)と比較してもRu膜中の酸素含有量が増大した。これは、Ruシード層が酸素雰囲気で酸化されるためと考えられる。酸化性ガスの導入を原料導入時に限った場合(レシピ8)において、Ru膜中の酸素量を検出限界(10<sup>14</sup> atom/cm<sup>2</sup>)以下に減少できることを見出した。

#### 【0024】

本発明者らはさらに、有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いたCVD成膜法を検討した。テトラヒドロフラン(THF)溶媒に0.1 mol/lの濃度でRu(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を溶解させた希釈原料を用いた場合を例に挙げて以下述べる。図7に示すCVD装置を用いて、希釈原料を5 sccmのレートで供給した。供給量は液体マスフローメータによって制御した。150°Cに保持した気化器で気化した後に、N<sub>2</sub>キャリアガスと共に、混合器においてO<sub>2</sub>ガスと

混合して、ディストリビューター（シャワー・ヘッド）を通じてチャンバ内に供給した。溶媒を用いない場合と異なり、原料供給開始と同時に大量の溶媒分子の供給が開始される。この場合、THFガス ( $6 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ ) の供給量は 1300 sccm に相当する。従って、成膜室内の各供給ガスの分圧を速やかに一定に調整する必要がある。成膜室の体積や、真空ポンプの排気量に依存するが、成膜開始前の総供給気体分子数に比べて成膜開始後の総供給気体分子数を同程度もしくはそれ以上に増大させることができれば望ましい。圧力を一定に維持するため、排気量が一定量以上に増大し、各供給ガスの分圧を速やかに一定にすることができる。ガス導入方法は、図5のレシピ9に示した通りである。溶媒ガスも成長表面に吸着しやすい性質をもつため、溶媒なしの場合に比べて酸素供給量が多くても、表面吸着酸素密度が低く、Ru膜中の酸素含有量も少ない結果が得られた。この場合の成膜温度は 290°C である。

#### 【0025】

詳細な検討の結果、成膜室内の酸素分圧が 0.5 Torr 以下になるように酸素供給量と  $\text{N}_2$  ガス供給量と THF ガス供給量とを調整すればよいことが判った。溶媒ガスを導入することで酸素の基板表面吸着密度を低く抑えることができる、被覆性の点でも有利である。以上の場合についても、 $\text{O}_2$  ガスの導入を原料導入時に限った場合（レシピ9）において、Ru膜中の酸素量を検出限界 ( $10^{14} \text{ atom/cm}^2$ ) 以下に減少できることを見出した。予め Ru シード層を形成した場合（レシピ10）についても同様の効果を確認している。

#### 【0026】

以上では、CVD原料として Ru ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> を代表させて説明したが、Ru ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> 以外にも Ru (OD)<sub>3</sub> や室温で固体の Ru ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ )<sub>2</sub>、Ru ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>、Ru ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ )<sub>3</sub>について同様の効果を確認している。また、上記有機ルテニウム化合物と溶媒の組み合わせについては、溶媒が THF に限らず、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン、アセトン、オクタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどでも同様の効果を確認した。図8にこれらの原料に関する最適シーケンスをまとめた。ここで、Ru (OD)<sub>3</sub> や Ru ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ )<sub>3</sub>などの有機分子中に酸素を含む化

合物については、膜中にわずかに酸素が残される結果であった。しかし、後述する下部Ru電極の熱処理によってわずかに含まれる酸素を除去することが可能である。

## 【0027】

以上では、CVD原料の分解に酸素( $O_2$ )を用いたが、 $N_2O$ 、 $H_2O$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ などの酸化性ガスでも同様の効果を確認した。ただし、 $H_2O$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ などは、バリア層の酸化を抑制するために酸素に比べてその供給量を抑える必要があった。 $N_2O$ の場合は、酸素に比べて供給量が多くてもバリア層の酸化を抑制することができた。これは、各酸化性ガスの酸化力の違いや、酸化性ガスが吸着されたRu表面の酸化性ガスに対する拡散バリア性の違いによると考えられる。また、上記の例では、不活性ガスとして窒素( $N_2$ )を用いたが、希ガスであるHe、Ar、Ne、Xeを用いても構わない。

## 【0028】

以上で示したRu膜中に酸素を混入させない方法は、特にバリア層上に下部Ru電極を形成する場合に有効な方法である。高誘電体膜上に形成する上部電極は、高誘電体膜の還元を避けるために、昇温時、降温時ともに酸素を導入したほうがよい。

## 【0029】

次に、本発明者らは、Ru膜の熱処理依存性を調べた。形成された直後の下部Ru電極は、直径約10nmで膜厚方向に約30nmの高さを持つ円柱状の結晶粒で構成される。各結晶粒の高さが異なるために、表面状態は粗いが、 $Ta_2O_5$ 膜をCVD法によって形成し、650°Cの温度で結晶化熱処理を施すと、Ru膜の結晶粒の大きさは30nm以上に変化する。そこで、 $Ta_2O_5$ 膜を形成する前に下部Ru電極を熱処理して、結晶変形のない熱安定性の高い膜を形成する方法を検討した。

## 【0030】

図9に、不活性雰囲気中の熱処理温度とRu膜の密度との関係を示す。Ru膜は、THF溶媒にRu( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>を溶解した希釈原料を用い、図5のレシピ10によって形成した。また、Ru膜の密度は、X線全反射法によって測定

した。図9には、バリア膜としてTaN膜を用いた場合と、シリコン酸化膜上に形成した場合の密度変化がそれぞれ示されている。Ru膜の形成直後（形成温度290°C）の密度は、9.7 g/cm<sup>2</sup>（TaN膜上）と8.8 g/cm<sup>2</sup>（シリコン酸化膜上）であるが、形成温度以上の熱処理温度で密度が増大し、400°C以上で一定値10.5 g/cm<sup>2</sup>となることを見出した。

## 【0031】

図10は、不活性雰囲気中の熱処理温度と結晶粒の大きさとの関係である。図5のレシピ10によってRu膜を形成し、Ru膜の断面TEM観察結果からRu膜の結晶粒の大きさを測定した。形成直後の結晶粒の大きさは10 nm程度で、表面も粗い。しかし、形成温度以上の熱処理を行うことによって結晶粒の大きさが増大し、400°Cで30 nm以上、60 nm以下の平均粒径を持つ結晶粒に揃うことが判った。また、それ以上の温度（400°C～800°C）で変化が見られないことも判った。

## 【0032】

図11は、高誘電体膜にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を、上部電極にRu膜を用いたキャバシタのリーク電流（上部電極側に+1 V印加）と、下部Ru電極形成後の熱処理温度との関係を示したものである。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜は、Ta(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>とO<sub>2</sub>とを原料ガスとして400°C～450°Cの温度で形成した。膜厚は10 nmである。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成した後、窒素中で650°Cの結晶化熱処理を施し、さらに600°Cの酸化熱処理を行った。図11から、Ru膜の形成温度以上の熱処理を行うことによって、リーク電流が減少することが判る。そして、400°C以上、800°C以下の熱処理温度範囲でリーク電流の大きさを10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>以下に抑制できることを見出した。この結果は、図9および図10に示すように、Ru膜の密度と結晶粒の大きさが一定になる条件と正確に一致する。

## 【0033】

以上の結果は、下地膜がバリア膜かシリコン酸化膜であるかによらない。また、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>以外にもRu(OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>について同様の効果を確認しており、CVD原料によらない。さらに、上記有機ルテニウム化合物と溶媒との

組み合わせについては、溶媒がT H Fに限らず、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-ブロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどの場合でも同様の効果を確認した。

## 【0034】

以上まとめると、C V D法でR u膜形成後に不活性雰囲気中で形成温度以上の熱処理を施すことによって、その後の高誘電体膜の形成時や形成後の結晶化熱処理に対して熱安定性の高いR u膜を形成できることを見出した。以上は、C V D原料や下地膜によらない。R u膜形成直後の熱処理温度を、高誘電体膜形成後の結晶化熱処理温度以下にすれば、熱負荷を低減できるため、R u膜中の含有酸素によるバリア膜の酸化を抑制する効果も併せ持っている。

## 【0035】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において同一機能を有するものは同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

## 【0036】

## (実施の形態1)

本実施の形態では、希釈原料を用いたC V D法について、下部R u電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。図7に装置構成を示した。原料としてR u ( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>をT H F溶媒に0. 1 m o l / l の濃度で溶解した希釈原料を用いた。各ガスの供給方法は次の通りである。液体マスフローコントローラ (M F C) によって流量を調整した希釈原料を、気化器によって加熱、気化する。そして、気化したR u ( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>原料とT H Fガスとを、N<sub>2</sub>キャリアガスを用いて搬送し、成膜室（チャンバ）の前で酸化性ガスである酸素 (O<sub>2</sub>) ガスと混合する。さらに、混合ガスは、ディストリビューター（シャワーヘッド）を介して、ヒーターで加熱されたウエハ上に供給される。成膜室内の各ガスの分圧調整と成膜室内の圧力分布を一定にするために

、窒素バランスガスを別系統で供給した。各ガスの供給量は、全てMFCによって制御した。酸素混入のないRu膜を形成するためのガス導入シーケンスは、図1に示す通りである。

## 【0037】

ウエハ（基板）を真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290°Cまで昇温する。このとき、N<sub>2</sub>キャリアガス流量を1150sccm、N<sub>2</sub>バランスガス流量を250sccmのレートで供給し、酸素と希釈原料は供給しない。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、5sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、同時に酸素を50sccmのレートで供給した。このとき、1300sccmに相当するTHFガスの供給（ $6 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ ）が開始されるため、成膜室内の各供給ガス分圧を速やかに一定にする必要がある。最適化の結果、N<sub>2</sub>バランスガス流量は250sccmのまま、N<sub>2</sub>キャリアガスのレートを650sccmに減少させることにより、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすることができた。成膜時の圧力は5Torrのまま一定である。30nmのRu膜を成膜後、希釈原料と酸素ガスの供給を停止し、N<sub>2</sub>キャリアガス流量を1150sccmに戻した。N<sub>2</sub>バランスガス流量は250sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は11分間であった。

## 【0038】

上記シーケンスは、下部Ru電極の形成時に、酸素ガスの供給を原料供給時に限定する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。また、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。Ru膜の特性は、酸素ガス供給量とTHF供給量とN<sub>2</sub>供給量とによって決定される表面酸素吸着量に依存する。特に、被覆率は、低酸素分圧条件であるほどよくなるため、立体下部電極のアスペクト比によって各ガス供給量の最適条件が異なる。例えば、被覆率を増大させるためには、上記した酸素供給量を減少させる、もしくはTHF供給量（原料供給量）を増大させればよい。このとき、成膜室内圧力と各供給ガス分圧とを一定

に制御するためには、成膜開始前のN<sub>2</sub>ガス供給量を、成膜開始後の総気体供給量と同程度もしくはそれ以下に調整することが望ましい。

## 【0039】

以上のシーケンスにより、酸素含有量がTDS法で検出限界以下であり、バリア膜を酸化することのない下部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>に限ったものでなく、Ru(OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を用いる場合や、THF以外に、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソブロブリエーテル、オクタン、テトラヒドロビラン、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどの溶媒を用いる場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するので、低酸素分圧で酸素供給律速反応を実現できる条件に調整することが必要である。

## 【0040】

## (実施の形態2)

本実施の形態では、希釈溶媒を用いないCVD法について、下部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。図7に装置構成を示す。原料容器内に、液体原料Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>が充填されている場合を例に挙げる。Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を150℃に保持した気化器によって加熱、気化し、N<sub>2</sub>ガスをキャリアガスにして混合器に搬送する。流量はマスフローコントローラ(MFC)によって調整した。そして、成膜室の前で反応ガスである酸素(O<sub>2</sub>)ガスと混合し、原料と酸素とN<sub>2</sub>キャリアガスは、ディストリビューター(シャワーヘッド)を介して、ヒーターで加熱されたウエハ上に供給される。成膜室の各ガスの分圧は、別系統で供給されるN<sub>2</sub>バランスガスの流量と成膜室の全圧力を一定にすることによって調整した。各ガスの供給量は全てMFCによって制御している。酸素混入のないRu膜を形成するためのガス導入シーケンスは図2に示す通りである。

## 【0041】

ウエハを真空中で成膜室に搬送後、N<sub>2</sub>キャリアガス流量を650 sccm、N<sub>2</sub>バランスガス流量を250 sccmのレートで供給し、酸素と原料との供給がない状態でヒータによって4分間かけてウエハ温度を250℃まで昇温した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室の圧力を5 Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始し、同時に20 sccmのレートで酸素の供給を開始した。原料供給量は成膜に必要な量に制限するため、他の供給気体分子数に比べてわずかである。従って、原料供給開始前後において、供給気体分子数に大きな変化はなく、圧力の大きな変動はない。30 nmのRu膜を成膜後、希釈原料と酸素ガスとの供給を停止した。N<sub>2</sub>キャリアガス流量は、650 sccm、N<sub>2</sub>バランスガス流量は、250 sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後にウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は11分間であった。

#### 【0042】

上記シーケンスは、下部Ru電極の形成時に、酸素ガスの供給を原料供給時に限定する点を特徴としている。また、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。Ru膜の特性は、酸素ガス供給量とN<sub>2</sub>供給量とによって決定される表面酸素吸着量に依存する。特に、被覆率は、低酸素分圧条件であるほどよくなるため、立体下部電極のアスペクト比によって各ガス供給量の最適条件が異なる。例えば、被覆率を増大させるためには、上記した酸素供給量を減少させればよい。

#### 【0043】

以上のシーケンスにより、酸素含有量がTDS法で検出限界以下で、バリア膜を酸化することのない下部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、Ru (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>に限ったものでなく、Ru (OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ru (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、低酸素分圧で酸素供給律速反応を実現できる条件に調整することが必要である。

#### 【0044】

(実施の形態3)

本実施の形態では、希釈原料を用いたCVD法について、上部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。原料としてRu( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>を0.1mol/lの濃度でTHF溶媒に溶解した希釈原料を用いた。装置構成は、実施の形態1に示した通りである。上部Ru電極の形成時は、 $Ta_2O_5$ などの高誘電体膜の還元によるリーク電流の増大を抑制するため、ウエハの昇温時と降温時ともに酸素ガスを供給する必要がある。上部Ru電極を形成するためのガス導入シーケンスは図3(a)に示す通りである。

#### 【0045】

ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290℃まで昇温する。このとき、 $N_2$ キャリアガスを1100sccm、 $N_2$ バランスガスを250sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、5sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、 $N_2$ バランスガス流量は250sccmのままで、 $N_2$ キャリアガスのレートを650sccmに減少させた。このとき、1300sccmに相当するTHFガスの供給( $6 \times 10^{-2}$ mol/min)も同時に開始される。

#### 【0046】

以上のガス導入法によって、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすることができた。成膜時の圧力は、5Torrのまま一定である。70nmのRu膜を成膜後、希釈原料の供給を停止し、 $N_2$ キャリアガス流量を1100sccmに戻した。 $N_2$ バランスガス流量は250sccm、酸素ガスは50sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は12分間であった。

#### 【0047】

上記シーケンスは、上部Ru電極の形成時に、酸素ガスをウエハの昇降温時にも供給する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。ウエハの昇降温時の酸素ガス供給量は、 $Ta_2O_5$ などの高誘電体膜の還元を抑制することが目的であるため、上記より供給量が多くても構わない。また、被覆率のよ

い上部Ru電極を形成するため、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。例えば、被覆率を増大させたい場合、上記に示した成膜時の酸素供給量を減少させる、もしくは、THF供給量（原料供給量）を増大させればよい。

## 【0048】

これにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。さらに、上記シーケンスでは、希釈原料の供給前に酸素を導入することによって、予め成長表面上に酸素が吸着し、成長核が形成されやすくなるため、実施の形態1、実施の形態2に示したシーケンスに比べてインキュベーション時間を減少させて、成膜時間を短縮できる効果も併せ持つ。実施の形態5で後述するように、Ru電極形成後に不活性雰囲気中の熱処理によって含有酸素を取り除くシーケンスを組み合わせることで、上記シーケンスを下部Ru電極形成にも適用可能である。この場合、Ru膜中の酸素量を最低限にするため、ウエハの昇温時は成膜室の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように酸素ガスとN<sub>2</sub>ガスの供給量を調整し、原料供給停止と同時に酸素供給も停止する必要がある。この場合、30nmのRu膜を形成するために、原料供給開始から停止までの時間は7分間であった。

## 【0049】

上部Ru電極を形成する際、深孔内に被覆性良くRu膜を形成する工程と、深孔内を埋めた後に平坦な表面上にRu膜を形成する工程とを組み合わせたガス供給シーケンスを用いることもできる。このガス導入シーケンスを図3(b)に示す。ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290℃まで昇温する。このとき、N<sub>2</sub>キャリアガスを1100sccm、N<sub>2</sub>バランスガスを250sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整して、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、5sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、N<sub>2</sub>バランスガス流量は250sccmのままで、N<sub>2</sub>キャリアガスのレートを650sccmに減少させた。このとき、1300sccmに相当するTHFガスの供給( $6 \times 10^{-2}$ mol/min)も同時に開始される。

## 【0050】

以上のガス導入法によって、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすらすことができた。成膜時の圧力は5 Torrのまま一定である。30nmのRu膜を7分間かけて深孔内に被覆性良く形成した後、希釈原料とN<sub>2</sub>バランスガスの供給量を一定のまま、酸素ガス供給量を200sccmに増大し、N<sub>2</sub>キャリアガス供給量を500sccmに減少させた。ウエハ表面上の酸素吸着密度を大きくできるため、成膜速度を大きくする効果をもつ。この状態で40nmのRu膜を2分間かけて形成した後に、希釈原料の供給を停止し、N<sub>2</sub>キャリアガス流量を1100sccmに戻した。N<sub>2</sub>バランスガス流量は250sccm、酸素ガスは200sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。上記シーケンスは、上部Ru電極の成膜を、被覆性がよいが成膜速度が遅い工程と、被覆性が悪いが成膜速度が速い工程とを組み合わせて行うことによって、成膜時間を約3分間短縮できる効果をもつ。

#### 【0051】

また、以上のシーケンスは、Ru (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>に限ったものではなく、Ru (OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ru (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を用いた場合や、THF以外の溶媒としてメタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロビラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどを用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時の希釈原料供給量とガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、被覆性を優先する場合は低酸素分圧条件に、成膜速度を優先する場合は高酸素分圧条件に調整する必要がある。

#### 【0052】

##### (実施の形態4)

本実施の形態では、希釈溶媒を用いないCVD法について、上部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。装置構成、原料の気化方法などは実施の形態2に示したとおりである。例えば、原料容器

内に、液体原料Ru ( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>が充填されている場合を例に挙げる。上部Ru電極の形成時は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの高誘電体膜の還元によるリーク電流の増大を抑制するため、ウエハの昇温時と降温時ともに酸素ガスを供給する必要がある。ガス導入シーケンスは、図4 (a) に示す通りである。

## 【0053】

ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を250℃まで昇温する。このとき、N<sub>2</sub>キャリアガスを600sccm、N<sub>2</sub>バランスガスを250sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50sccmのレートで供給する。また、排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始する。同時に酸素供給量を20sccmに減少させ、N<sub>2</sub>キャリアガス量を630sccmに増大させた。N<sub>2</sub>バランスガス量は250sccmのままである。原料供給量は、他の供給気体分子数に比べてわずかであるため、原料供給開始前後において、供給気体分子数に変化はなく、圧力の大きな変動はない。70nmのRu膜を成膜後、希釈原料の供給を停止する。N<sub>2</sub>キャリアガス流量を600sccmに調整し、N<sub>2</sub>バランスガス流量は250sccm、酸素ガスは50sccmに調整した。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は12分間であった。

## 【0054】

上記シーケンスは、上部Ru電極の形成時に、酸素ガスをウエハの昇降温時にも供給する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。ウエハの昇降温時の酸素ガス供給量は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの高誘電体膜の還元を抑制することが目的であるため、上記より供給量が多くても構わない。また、被覆率のよい上部Ru電極を形成するため、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。例えば、被覆率を増大させたい場合、上記に示した成膜時の酸素供給量を減少させればよい。これにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。さらに、上記シーケンスでは、原料の供給前に酸素を導入することによって、予め成長表面上に酸素が吸着し、成長核が形成されやすくなるため、実施の形態1、実施の形態2に示したシーケンスに比べてインキュベ

ーション時間を減少させて、成膜時間を短縮できる効果も併せ持つ。

【0055】

実施の形態5で後述するように、Ru電極形成後に不活性雰囲気中の熱処理によって含有酸素を取り除くシーケンスを組み合わせることで、上記シーケンスを下部Ru電極の形成にも適用可能である。この場合、Ru膜中の酸素量を最低限にするため、ウエハの昇温時は成膜室の酸素分圧が0.5 Torr以下になるよう酸素ガスとN<sub>2</sub>ガスの供給量を調整し、原料供給停止と同時に酸素供給も停止する必要がある。この場合、30nmのRu膜を形成するために、原料供給開始から停止までの時間は7分間であった。

【0056】

上部Ru電極を形成する際、深孔内に被覆性良くRu膜を形成する工程と、深孔内を埋めた後に平坦な表面上にRu膜を形成する工程とを組み合わせたガス供給シーケンスを用いることもできる。このガス導入シーケンスを図4 (b) に示す。ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を250°Cまで昇温する。このとき、N<sub>2</sub>キャリアガスを600sccm、N<sub>2</sub>バランスガスを250sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始する。同時に酸素供給量を20sccmに減少させ、N<sub>2</sub>キャリアガス量を630sccmに増大させた。N<sub>2</sub>バランスガス量は250sccmのままである。原料供給量は、他の供給気体分子数に比べてわずかであるため、原料供給開始前後において、供給気体分子数に変化はなく、圧力の大きな変動はない。成膜時の圧力は5Torrのままである。

【0057】

30nmのRu膜を7分間かけて溝内に被覆性良く形成した後、N<sub>2</sub>キャリアガスとN<sub>2</sub>バランスガスの供給量を一定のまま、酸素ガス供給量を200sccmに増大した。ウエハ表面上の酸素吸着密度を大きくできるため、成膜速度を大きくする効果をもつ。この状態で40nmのRu膜を2分間かけて形成した後に、原料の供給を停止し、N<sub>2</sub>キャリアガス流量を450sccmに調整した。N<sub>2</sub>

バランスガス流量は250sccm、酸素ガスは200sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。上記シーケンスは、上部Ru電極の成膜を、被覆性がよいが成膜速度が遅い工程と、被覆性が悪いが成膜速度が速い工程を組み合わせて行うことによって、成膜時間を約3分間短縮できる効果をもつ。

## 【0058】

以上のシーケンスにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、Ru( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>に限ったものではなく、Ru(OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu( $CH_3C_5H_4$ )<sub>2</sub>、Ru( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>、Ru( $C_{11}H_{19}O_2$ )<sub>3</sub>を用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、被覆性を優先する場合は低酸素分圧条件に、成膜速度を優先する場合は高酸素分圧条件に調整する必要がある。

## 【0059】

## (実施の形態5)

本実施の形態では実施の形態1や実施の形態2に開示された方法を用いて形成した下部Ru電極の熱処理方法を開示する。例えば、Ru( $C_5H_4C_2H_5$ )<sub>2</sub>をTHFに溶解した希釈原料を用いて、実施の形態1に示した方法で下部Ru電極を30nmの厚みで形成する。このとき、Ru電極は直径約10nmで膜厚方向に約30nmの大きさを持つ円柱状の結晶粒から構成される。各結晶粒の膜厚(高さ)が揃っていないため、表面状態は粗い。そこで、Ru膜中に酸素を取りこまないようガス雰囲気に注意し、N<sub>2</sub>雰囲気中で500℃、2分間の高速熱処理を施す。この熱処理によって、図9に示されるように10.5g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、また、図10で示されるように結晶粒の平均粒径が30nm～60nmのRu膜に変化する。同時にRu膜表面も平坦になる。これは、下地膜(バリア膜、SiO<sub>2</sub>)に依存しない。以上の熱処理方法で形成したRu膜は、その後の高誘電体膜形成やその結晶化熱処理に対して変形することなく安定である。また、Ru膜中の酸素含有量もTDS測定で検出限界以下に保持できる。

## 【0060】

上記の下部電極の熱処理は、CVD法による成膜温度以上の熱処理であればよく、図9、図10、図11の結果から400℃以上であることが望ましい。また、半導体素子に及ぼす熱負荷を低減するため、熱処理温度は、高誘電体膜の結晶化温度よりも低いことが望ましい。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の場合、結晶化温度は600℃から700℃であるので、熱処理温度は700℃以下であることが望ましい。

#### 【0061】

上記の熱処理方法の有効性は、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>希釈原料に限ったものではない。実施の形態2に示したようにRu(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru(OD)<sub>3</sub>や室温で固体のRu(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>などの有機ルテニウム化合物について溶媒を用いないで供給した場合や、THF溶媒に限らず、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソブロブリエーテル、オクタン、テトラヒドロビラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどの溶媒に溶解した希釈原料を用いた実施の形態1の場合も、上記と同様の熱処理を施すことで熱安定性の高い平坦なRu膜を形成できる。

#### 【0062】

ただし、Ru(OD)<sub>3</sub>やRu(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>などの分子中に酸素を含む化合物に関しては、実施の形態1、実施の形態2に示した方法でRu膜を形成しても、TDS測定でわずかに酸素が検出される。これらの膜については、N<sub>2</sub>ガス雰囲気で450℃、5分間の熱処理を施すことで、膜中の酸素を除去することができる。また、N<sub>2</sub>ガス中に3%の水素を含む雰囲気中で、400℃で2分間の熱処理を施すことで、TDS測定で検出限界以下に酸素含有量を低減できた。水素などを含む還元雰囲気中の熱処理は、わずかに膜に残された酸素を除去することができる。

#### 【0063】

##### (実施の形態6)

本実施の形態では、実施の形態1で説明したCVD法で下部Ru電極を形成し、実施の形態3で説明した上部Ru電極を形成する工程を用いて容量記憶素子(

メモリセル)を作製する方法について図12~図15を用いて説明する。

【0064】

まず、例えばp型の単結晶シリコンからなる半導体基板11に公知の方法を用いてメモリセル選択トランジスタを形成する。メモリセル選択トランジスタは、素子分離12と拡散層13、ゲート酸化膜14、 $\text{P} \circ \text{l} \text{y}-\text{S} \text{i}$ と、WNもしくはTiNからなるバリアメタル膜と、W膜の積層からなるワード線15、 $\text{p} \circ \text{l} \text{y}-\text{S} \text{i}$ などからなるプラグ29などから形成される。このトランジスタ上にTiNとWの積層からなるピット線16を形成する。続いて、ピット線の上部にCVD法によって酸化シリコン膜17を堆積し、化学的機械研磨法によってその表面を平坦化する(図12(a))。さらに、ドライエッティング法によって選択トランジスタとキャパシタとの電気的接続を行うプラグ用のコンタクトホールを形成する(図12(b))。次にCVD法によってn型の多結晶シリコン膜をコンタクトホール内部に埋め込んだ後に、エッチバック法によってコンタクトホール外部のn型多結晶シリコン膜を除去して、多結晶シリコンプラグ18を形成する(図12(c))。その後、スパッタリング法によってTiN、 $\text{T} \text{i} \text{A} \text{l} \text{N}$ 、TaNなどからなるバリア膜19を形成し、化学的研磨法によって、コンタクトホール内の多結晶シリコンプラグ18上を残して全て除去する(図13(a))。この上に、膜厚100nm程度の窒化シリコン膜20をCVD法によって堆積し、シリコン酸化膜を加工する際のエッチングストップとする。窒化シリコン膜の上部にテトラエトキシシラン(TEOS)を原料とする酸化シリコン膜(キャパシタ部層間絶縁膜)21を2μm形成した(図13(b))。この酸化シリコン膜21と窒化シリコン膜20を、フォトレジストをマスクとしたドライエッティング法によって加工し、多結晶シリコンプラグ18とバリア層19からなるプラグの上部に下部電極用の溝を形成した(図13(c))。その後、スパッタリング法によってRu膜を20nmの膜厚で堆積した。このとき、溝側面部には1nm~2nmの膜厚のRuシード層22が形成される。さらに、実施の形態1で説明した図1に示されるようにRu( $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>/THF希釈原料を用いるCVDシーケンスによって、下部Ru電極を30nmの膜厚で被覆性よく形成した。そして、フォトレジスト膜を用いた公知のエッチバック技術によってRu膜を各

ピット毎に分離した後に、実施の形態5で説明したようにN<sub>2</sub>ガス中で500℃2分間の熱処理を施して下部Ru電極23が完成する(図14(a))。次に、高誘電体膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>26</sub>を化学的気相成長法によって10nm程度の厚みで形成する。このTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜は、Ta(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>とO<sub>2</sub>とを原料ガスとして400℃～450℃の範囲で成膜することができる。そして、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶化のため、不活性雰囲気で650℃、2分間の熱処理を施した後に酸化性雰囲気で550℃、2分間の熱処理を行った。続いて上部電極を形成する。まず、Ta2O5上にスパッタリング法でRu膜を20nmの膜厚で堆積した。このとき、溝内部のTa2O5側面には1nm程度の上部Ruシード層24を形成できる。さらに、実施の形態3で説明した図3(b)に示されるようにRu(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>／THF希釈原料を用いるCVDシーケンスによって、上部Ru電極25を70nmの膜厚で堆積する。さらに、酸化性雰囲気において成膜温度以上、望ましくは300℃～500℃で熱処理を行い、DRAMのメモリセル部が略完成する(図14(b)、図15)。その後、メモリセル上部に酸化シリコン膜等からなる配線部層間絶縁膜を形成し、さらに2層程度のA1配線を形成し、パッシベーション膜を形成することでDRAMは完成する。

#### 【0065】

以上詳述したように、本実施の形態によれば、バリア層の酸化を抑制し、キャパシタのリーク電流が小さいメモリセルを形成できる。この容量記憶素子のメモリ動作を確認したところ、所望の特性が得られることが確認された。

#### 【0066】

上記で説明した下部Ru電極と上部Ru電極のCVDシーケンスと熱処理方法は、実施の形態1、2、3、4、5で説明した方式の組み合わせであれば、上記と同様の特性をもつDRAMを形成できる。また、容量絶縁膜もTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外にも、CVD法によって(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>【BST】やSrTiO<sub>3</sub>を形成してもよい。BSTの場合、原料としてBa(DPM)<sub>2</sub>【Ba{(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOCH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>：バリウムジビパロイルメタン】、Sr(DPM)<sub>2</sub>【Sr{(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOCH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>：ストロンチウムジビパロイルメタン】、Ti(O<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(トリイソプロポキシドチタニウム)を用

いたCVD法によって400°Cで形成できる。この場合、結晶化温度は550°Cから700°Cであればよい。

【0067】

以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【0068】

【発明の効果】

本願によって開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下の通りである。

【0069】

酸素含有量が低く、熱安定性の高いルテニウム電極を化学的気相成長法によって形成することができるので、半導体容量素子の微細化による高集積化、歩留まり向上、工程数削減による低コスト化、等が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態1を説明するガス導入シーケンスである。

【図2】

本発明の実施の形態2を説明するガス導入シーケンスである。

【図3】

(a)、(b)は、本発明の実施の形態3を説明するガス導入シーケンスである。

【図4】

(a)、(b)は、本発明の実施の形態4を説明するガス導入シーケンスである。

【図5】

Ru (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を原料に用いた化学的気相成長法の成膜条件とルテニウム膜中の酸素含有量の関係を示した表である。

【図6】

Ru膜の成膜速度の成膜温度依存を示した図である。

【図7】

化学的気相成長法によるRu膜形成装置の構成を示した図である。

【図8】

さまざまな原料に用いた化学的気相成長法の成膜条件とルテニウム膜中の酸素含有量の関係を示した表である。

【図9】

不活性雰囲気中の熱処理温度とルテニウム結晶の密度の関係を示した図である。

【図10】

不活性雰囲気中の熱処理温度と結晶粒の大きさの関係を示した図である。

【図11】

下部Ru電極形成直後に行う不活性雰囲気中の熱処理温度とキャパシタの耐電圧の関係を示した図である。

【図12】

(a)～(c)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図13】

(a)～(c)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図14】

(a)、(b)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図15】

図14(b)の拡大図である。

【図16】

(a)～(e)は、本発明者が検討した技術を説明する工程の縦断面図である。

【符号の説明】

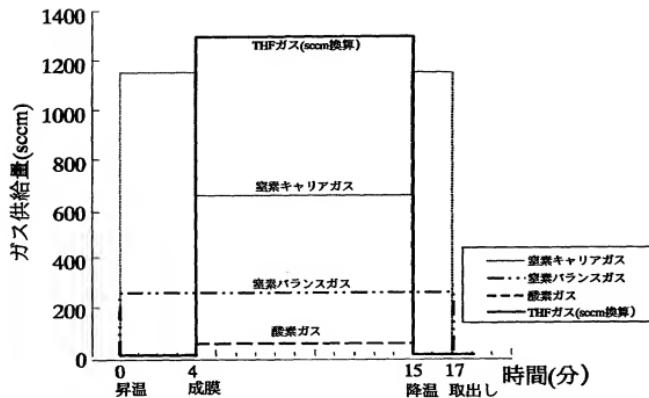
1 プラグ

- 2 プラグ部層間絶縁膜
- 3 キャパシタ部層間絶縁膜
- 4 a 化学的気相成長法によるRu膜
- 4   下部Ru電極
- 5 高誘電体膜
- 6 上部電極
- 7 スルーホール
- 8 深孔
- 1 1 基板(Si)
- 1 2 素子分離(SiO<sub>2</sub>)
- 1 3 拡散層
- 1 4 ゲート酸化膜
- 1 5 ワード線
- 1 6 ピット線
- 1 7 プラグ部層間絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)
- 1 8 多結晶シリコンプラグ
- 1 9 バリア層
- 2 0 窒化シリコン膜(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- 2 1 キャパシタ部層間絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)
- 2 2 Ruシード層
- 2 3 下部Ru電極
- 2 4 Ruシード層
- 2 5 上部Ru電極
- 2 6 高誘電体膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- 2 7 層間絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)
- 2 8 窒化シリコン膜(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- 2 9 プラグ

【書類名】 図面

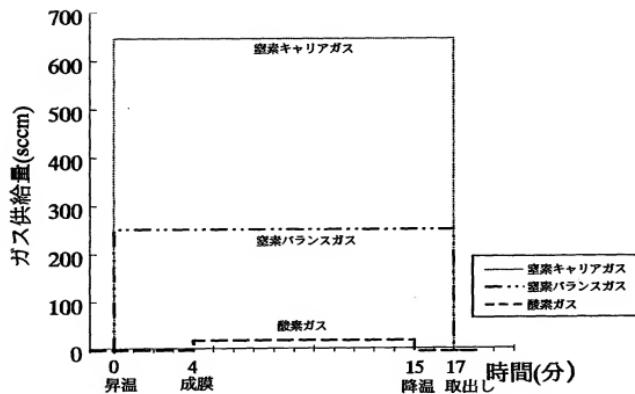
【図1】

図1



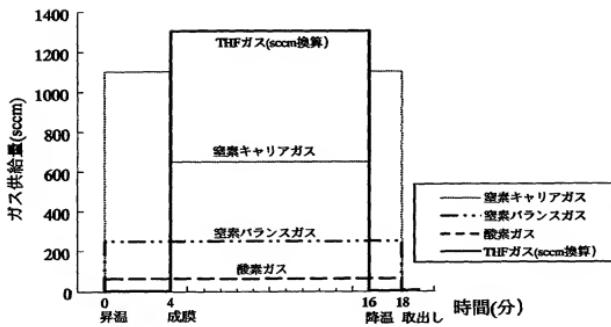
【図2】

図2

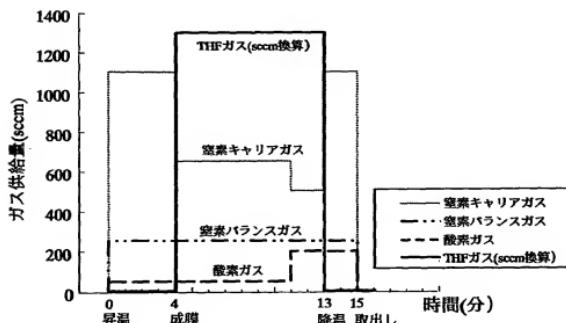


【図3】

図3



(a)



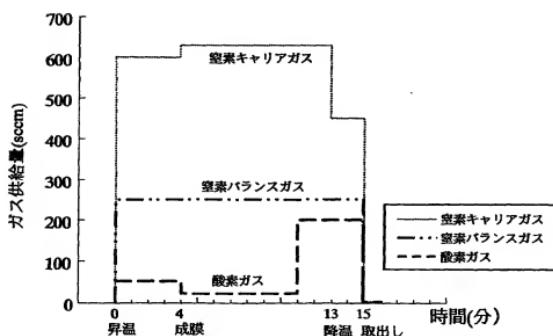
(b)

【図4】

図4



(a)



(b)

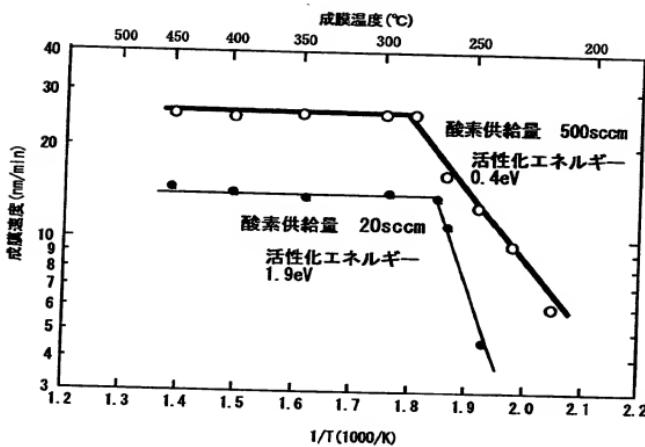
【図5】

図5

レシピ番号	CVD装置	Ruシード層	実験条件	成膜温度(°C)	ウエハ温度 昇温時間	原料導入時間	ウエハ温度 降温時間	諸素含有量 atom/cm <sup>2</sup>
1	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 20 250 920	650 20 250 920	650 20 250 920	7.0E+15
2	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	650 20 250 900 5	5.0E+14
3	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 0 250 920 5	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	7.0E+15
4	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	<1E14
5	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 0 250 900 5	650 0 250 1400 5	650 0 250 900 5	1.0E+17
6	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	2.0E+15
7	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 920 5	7.0E+15
8	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	220-270	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	<1E14
9	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /THF 0.1mol/l	なし	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) THFガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	270-350	1150 0 1300 250 1400	650 50 0 250 2250	1150 0 0 250 1400	<1E14
10	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	N <sub>2</sub> キラリアブス(soon) 諸素ガス(ccm) THFガス(ccm) N <sub>2</sub> フランガス(ccm) 銀供給ガス(ccm) 圧力(Torr)	270-350	1150 0 0 1300 250 1400	650 50 0 250 2250	1150 0 0 250 1400	<1E14

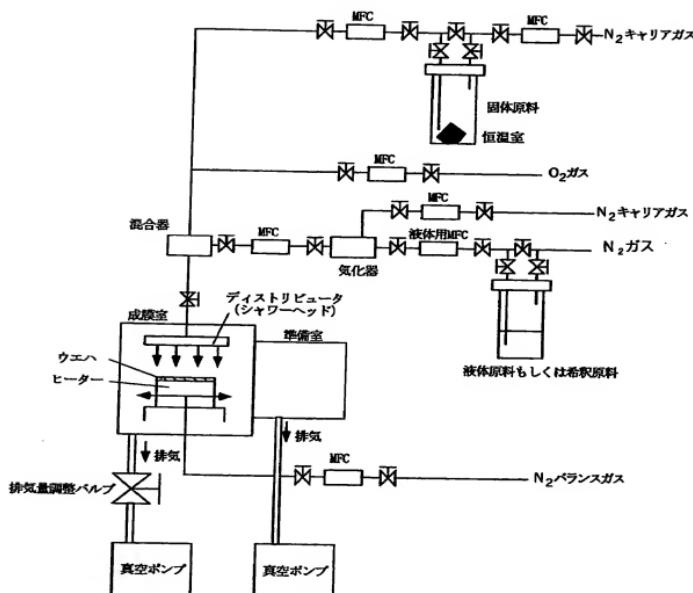
【図6】

図6



【図7】

図7



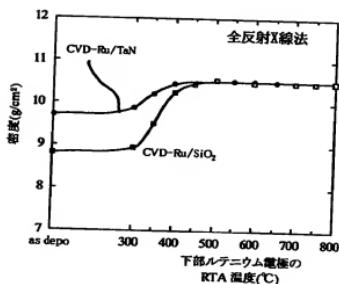
【図8】

図8

ランピ番号	CVD原料	Ruシード層	実験条件	成膜温度(°C)	ウエハ温度 昇温時	原料導入時	ウエハ温度 昇温時	酸素含有量 atom/cm <sup>3</sup>
11	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	220~270	650	650	650	<1E14
			酸素ガス(ccm)		0	20	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
			圧力(Torr)		5	5	5	
12	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	220~270	650	650	650	<1E14
			酸素ガス(ccm)		0	20	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
			圧力(Torr)		5	5	5	
13	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	200~280	650	650	650	5.0E+14
			酸素ガス(ccm)		0	20	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
			圧力(Torr)		5	5	5	
14	Ru(OD) <sub>2</sub>	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	240~300	650	650	650	6.0E+14
			酸素ガス(ccm)		0	20	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
			圧力(Torr)		5	5	5	
15	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH 0.1mol/l	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	250~350	1150	650	1150	<1E14
			酸素ガス(ccm)		0	100	0	
			CH <sub>3</sub> OHガス(ccm)		0	2500	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
16	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sub>18</sub> 0.1mol/l	1nm~2nm	N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)	250~350	1150	650	1150	<1E14
			酸素ガス(ccm)		0	50	0	
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ガス(ccm)		0	650	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
			純水純ガス(ccm)		300	320	300	
17	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	圧力(Torr)	260~350	5	5	5	<1E14
			N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)		1150	650	1150	
			酸素ガス(ccm)		0	50	0	
			THFガス(ccm)		0	1300	0	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		250	250	250	
17	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	純水純ガス(ccm)	220~350	1150	650	1150	3.0E+14
			圧力(Torr)		0	50	0	
			N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)		0	1300	0	
			THFガス(ccm)		250	250	250	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		300	320	300	
18	Ru(OD) <sub>2</sub> /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	純水純ガス(ccm)	220~350	1150	650	1150	4.0E+14
			圧力(Torr)		0	50	0	
			N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)		0	1300	0	
			THFガス(ccm)		250	250	250	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		300	320	300	
19	Ru(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sub>18</sub> 0.1mol/l	1nm~2nm	純水純ガス(ccm)	220~350	1150	650	1150	<1E14
			圧力(Torr)		0	50	0	
			N <sub>2</sub> チャージガス(ccm)		0	1300	0	
			THFガス(ccm)		250	250	250	
			N <sub>2</sub> フランスガス(ccm)		300	320	300	

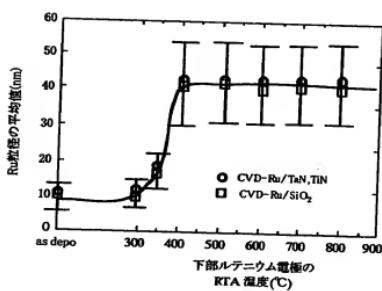
【図9】

図9



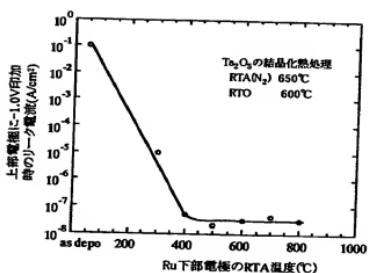
【図10】

図10



【図11】

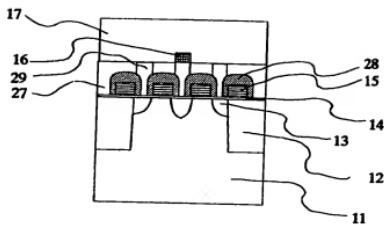
図11



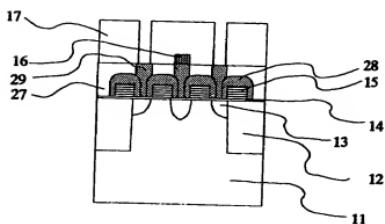
【図12】

図12

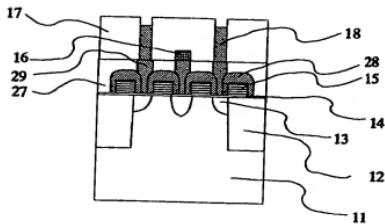
(a)



(b)



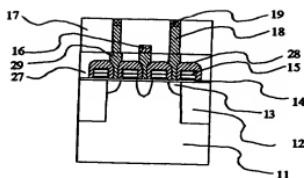
(c)



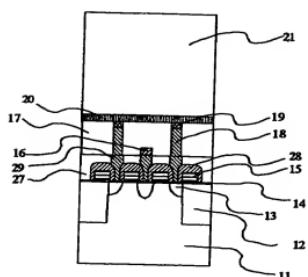
【図13】

図13

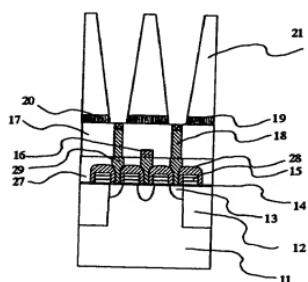
(a)



(b)



(c)

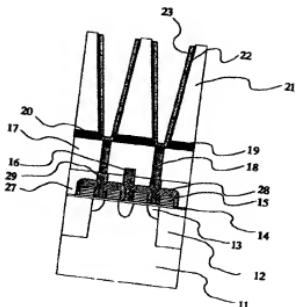


特2001-024389

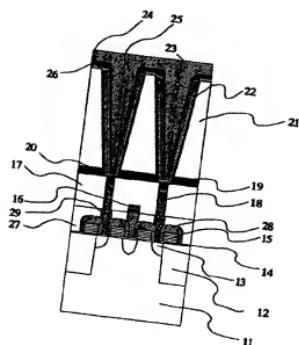
【図14】

図14

(a)



(b)



特2001-024389

【図15】

図15

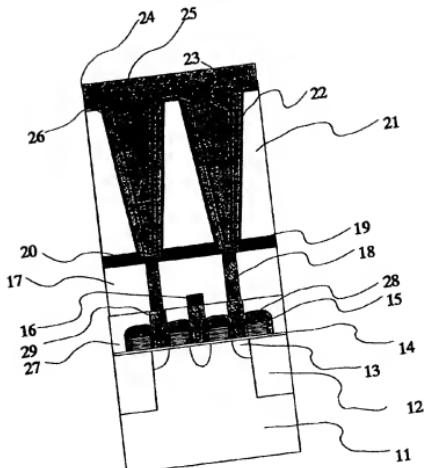


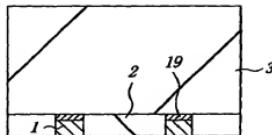
図14(b)の拡大図

出証特2001-3092529

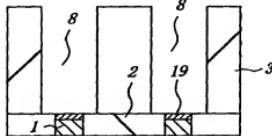
【図16】

図16

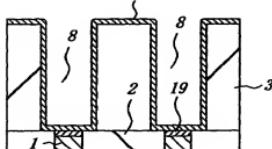
(a)



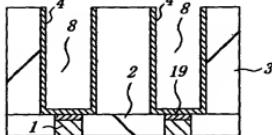
(b)



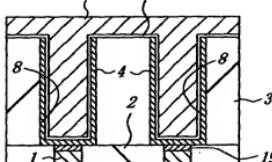
(c)



(d)



(e)



1 プラグ  
 2 プラグ部  
 層間絶縁膜  
 3 キャパシタ部  
 層間絶縁膜  
 4a CVD法による  
 Ru膜  
 4 下部Ru電極  
 5 高誘電体膜  
 6 上部電極  
 19 バリア層

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素含有量が低く、熱安定性の高いRu電極をCVD法によって形成する。

【解決手段】 有機ルテニウム化合物を原料にした化学的気相成長法において、酸化性ガスの導入を原料導入時に限り、また低酸素分圧条件で反応させることで、酸素含有量の少ないルテニウム膜を形成できる。またルテニウム膜形成後に、形成温度以上の熱処理を行うことで熱安定性の高いルテニウム膜を形成する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名 株式会社日立製作所